

Japanese Patent Application Laid-Open No. 2001-323056
(P2001-323056A)

[Claims]

[Claim 1] An aliphatic polyester resin with a part or substantially the whole of a terminal carboxyl group of an aliphatic polyester capped with one or more compounds selected from oxazoline compounds and oxazine compounds.

[Claim 2] The aliphatic polyester resin according to claim 1, wherein the aliphatic polyester is polylactic acid.

[Claim 3] The aliphatic polyester resin according to claim 1 or 2, wherein the concentration of the terminal carboxyl group is at most 10 equivalents/ 10^3 kg of the aliphatic polyester.

[Claim 4] An aliphatic polyester resin composition comprising the aliphatic polyester resin according to any one of claims 1 to 3 and an addition reaction type carboxyl group end-capping agent in an unreacted state.

[Claim 5] A formed product composed of the aliphatic polyester resin or aliphatic polyester resin composition according to any one of claims 1 to 4.

[Claim 6] The formed product according to claim 5, which is fiber or a film.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs] The present invention relates to an aliphatic polyester resin and formed products thereof, and particularly to an aliphatic polyester resin improved in resistance to hydrolysis by capping its acid end and formed products thereof.

[0003] However, these aliphatic polyesters are very high in hydrolyzability in water at room temperature or a high temperature and have a nature hydrolyzable even by moisture in air. When such an aliphatic polyester is used as, for example, fibers or slit films, the following problems have been caused due to such easily hydrolyzed nature. The tear strength of the resulting fabric is rapidly lowered when the fabric is dyed at a high temperature in an aqueous dispersion of a dye, so that the fabric can be dyed only at a relatively low temperature, and so the fabric cannot be dyed deeply. When the aliphatic polyester is used in water as a material for fisheries such as a fishing net, its available time is limited to an extremely short period of time. In addition, the stability with time thereof is poor, so that the original performance thereof cannot be exhibited due to deterioration after a long time has elapsed from the production thereof. Hydrolysis by moisture in air has become a problem in some cases upon various kinds of dry heat processing or use in a high-temperature atmosphere with respect to fibers and films.

Therefore, the aliphatic polyesters have heretofore been able to be used only in extremely limited use applications such as medical applications, and so it has been necessary to solve these problems in development to general-purpose applications.

[0005] As described above, it has heretofore been attempted to improve the resistance to hydrolysis by lowering the concentration of the terminal carboxyl group of the aliphatic polyester. However, there has not been yet obtained under the circumstances any formed product such as fiber or film made of an aliphatic polyester which has practically sufficiently high molecular weight, heat resistance and resistance to hydrolysis in combination.

[0005]

[Problems Sought for Solution by the Invention] It is an object of the present invention to provide an aliphatic polyester resin having practically sufficiently high molecular weight, heat resistance and resistance to hydrolysis in combination, which has been unable to be obtained by the prior art, and formed products such as fibers and films of such an aliphatic polyester.

[0008]

[Mode for Carrying out the Invention] The aliphatic polyester resin according to the present invention will

hereinafter be described.

[0009] Examples of an aliphatic polyester used in the aliphatic polyester resin according to the present invention include polylactic acid, polyglycolic acid, poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalerate), polycaprolactone, polypivalolactone, and polyester of a glycol such as ethylene glycol or 1,4-butanediol and a carboxylic acid such as succinic acid or adipic acid. Among these, polylactic acid obtained by used L-lactic acid and/or D-lactic acid as a main component is preferably used in that the polymer is high in heat resistance and excellent in various properties such as mechanical properties and biodegradability.

[0010] As production processes of the polylactic acid, are known a two-stage lactide process, in which L-lactic acid, D-lactic acid or DL-lactic acid (racemic form) is used as a raw material to form lactide, which is a cyclic dimer, once, and the lactide is subjected to ring-opening polymerization, and a one-stage direct polymerization process, in which such a raw material is subjected to direct dehydration condensation in a solvent. When polylactic acid is used in the present invention, a polymer obtained by any production process may be used. In the case of the polymer obtained by the lactide process, however, the cyclic dimer contained in the polymer vaporizes upon forming, which forms the

cause of yarn mottle upon, for example, melt spinning, so that the content of the cyclic dimer contained in the polymer is desirably reduced to 0.3% by weight or lower at a stage prior to forming or melt spinning. The direct polymerization process is preferred from the viewpoints of forming ability or yarn-making ability because the problem caused by the cyclic dimer does substantially not occur. The weight average molecular weight of the polylactic acid used in the present invention is preferably as high as possible, and is generally at least 50,000, preferably at least 80,000, preferably 100,000 to 300,000, more preferably 100,000 to 200,000. When the average molecular weight falls within such a range, strength properties of formed products such as fibers and films can be made excellent. Incidentally, the average molecular weight of the polylactic acid is difficult to be increased to 400,000 or higher.

[0018] As a method for capping the terminal carboxyl group with an oxazoline compound and/or oxazine compound, may be mentioned a process, in which an aliphatic polyester in a molten state is reacted with a proper amount of an end-capping agent such as the oxazoline compound and/or oxazine compound. It is desirable from the viewpoints of provision of an aliphatic polyester having a high polymerization degree and reduction of remaining low-molecular weight compounds that the oxazoline compound and/or oxazine

compound is added and reacted after completion of the polymerization reaction of the polymer. The mixing and reaction of the above-described oxazoline compound and/or oxazine compound with the aliphatic polyester may be conducted by, for example, a method that the oxazoline compound and/or oxazine compound is added to the aliphatic polyester in a molten state just after completion of the polycondensation reaction to conduct stirring and a reaction, a method that after the oxazoline compound and/or oxazine compound is added and mixed with chips of the aliphatic polyester, the resultant mixture is kneaded and reacted in a reaction vessel or extruder, a method that a liquid oxazoline compound and/or oxazine compound is continuously added to the aliphatic polyester in an extruder, and the resultant mixture is kneaded and reacted, or a method that master chips of the aliphatic polyester, in which the oxazoline compound and/or oxazine compound is contained at a high concentration, is mixed with homogeneous chips of the aliphatic polyester, and the resultant blend chips are kneaded and reacted in an extruder or the like.

[0019] Since the reaction of the oxazoline compound and/or oxazine compound with the carboxyl group is an addition reaction, there is no need of discharging superfluous by-products out of the reaction system unlike end capping by, for example, the dehydration condensation reaction of an

alcohol with the carboxyl group. Therefore, the oxazoline compound and/or oxazine compound is added, mixed and reacted upon, for example, the melt molding of the aliphatic polyester as described above, whereby the polymerization of the polymer under optimum conditions and the sufficient end capping by inhibition of the formation of a terminal carboxyl group upon forming can be reconciled with each other, and so an aliphatic polyester and formed products such as fibers and films, which have practically sufficiently high molecular weight, heat resistance and resistance to hydrolysis in combination, and have heretofore been unable to be obtained, can be obtained.

[0020] In the aliphatic polyester according to the present invention, it is only necessary to conduct the capping of the terminal carboxyl group moderately as necessary for the end application intended. However, the specific degree of capping of the terminal carboxyl group is such that the concentration of the terminal carboxyl group in the aliphatic polyester is preferably at most 10 equivalents/ 10^3 kg, more preferably 6 equivalents/ 10^3 kg from the viewpoint of resistance to hydrolysis. The concentration of the terminal carboxyl group means a value measured by a method described in Examples. All the terminal carboxyl group may be capped.

[0021] From the viewpoint of imparting lasting resistance

to hydrolysis to the aliphatic polyester according to the present invention, an addition reaction type carboxyl group end-capping agent such as an unreacted oxazoline compound and/or oxazine compound, carbodiimide compound, or epoxy compound is preferably contained. In order to do so, it is industrially advantageous to add an end-capping agent such as an oxazoline compound and/or oxazine compound in an amount not less than need for capping the terminal carboxyl group of an aliphatic polyester, which will become a raw material, upon extrusion of the aliphatic polyester and knead and react the resultant mixture. As the addition reaction type carboxyl group end-capping agent such as an oxazoline compound and/or oxazine compound, which is contained in an unreacted state, is preferred 2,2'-m-phenylenebis(2-oxazoline) or 2,2'-p-phenylenebis(2-oxazoline) from the viewpoints of stability in the aliphatic polyester and heat resistance. The content of the unreacted end-capping agent is preferably 5.0% by weight or lower, more preferably 2.0% by weight in terms of a proportion in a formed product from the viewpoints of the heat resistance and appearance of the formed product and practical mechanical strength in the case where the polyester is used as fiber or a film.

[0022] The aliphatic polyester according to the present invention can be formed or molded into fibers, films or sheets, or various kinds of molded products in a molten or

dissolved state, and can be utilized in wider fields than before because the aliphatic polyester has practically sufficiently high molecular weight, heat resistance and resistance to hydrolysis in combination.

[0028]

[Examples] The present invention will hereinafter be described in detail by the following Examples. Incidentally, physical properties in the Examples are values measured by the following methods.

[0029] Concentration of terminal carboxyl group (equivalents/ 10^3 kg): A sample precisely weighed was dissolved in an o-cresol regulation solution (water content: 5%). After a proper amount of dichloromethane was added to this solution, titration was conducted with a 0.02N methanol solution of KOH, thereby measuring the concentration.

[0030] Solution specific viscosity (hereinafter referred to as η_r): A viscosity of a solution with 3 g of a polymer sample dissolved in 100 ml of o-chlorophenol was measured at 25°C by means of an Ostwald viscometer.

[0031] Retention (%) of viscosity: Calculated out as a proportion of a solution specific viscosity of a sample after a hot water treatment to a solution specific

viscosity before the hot water treatment.

[0032] Yarn strength (cN/d tex): Measured under conditions of a sample length of 25 cm and a pulling rate of 30 cm/min by means of a "Tensilon" tensile testing machine manufactured by Orientec Co., Ltd.

[0033] Film strength (MPa): Measured at a pulling rate of 100 mm/min by means of a "Tensilon II Model" tensile testing machine manufactured by Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. based on JIS K 7127.

[0034] Retention (%) of strength: Calculated out as a proportion of strength of a sample after a hot water treatment to strength before the hot water treatment.

[0035] As an accelerated test of resistance to hydrolysis, 30 g of a sample such as chips, yarn or film and 300 ml of water were placed in a closable container, the container was then heated in such a manner that the temperature of water in the container is raised to 130°C. The sample was held for a predetermined period of time, and then cooled and washed with water to prepare a sample after the hot water treatment, thereby evaluate this sample.

[0036] (Example 1) With L-lactide was mixed 150 ppm of tin octylate, and polymerization was conducted for 10

minutes at 192°C under a nitrogen atmosphere in a reaction vessel equipped with a stirrer. The resultant polymer was formed into chips by a twin-screw kneading extruder to obtain chips of poly(L-lactic acid) (hereinafter referred to as PLLA) having a melting point of 176°C. After the PLLA chips were dried under reduced pressure for 12 hours at 100°C, heated and melted 2,2'-m-phenylenebis(2-oxazoline) (hereinafter referred to as PBO) was weighed in such a manner that PLLA:PBO is 99.59:0.41 (by weight) and continuously added to the PLLA chips to obtain carboxyl end-capped PLLA chips having a η_r of 9.26 at a cylinder temperature of 220°C [sic].

[0037] Evaluation results are shown in Table 1.

[0038] (Example 2) A styrene-2-isopropenyl-2-oxazoline copolymer ("Epocross RPS", product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.; hereinafter referred to as EPC) was used as an end-capping agent, and heated and melted EPC was weighed in such a manner that PLLA:EPC is 90.00:10.00 (by weight) and continuously added to the PLLA chips. The resultant mixture was fed to a twin-screw kneading extruder having a cylinder temperature of 220°C to react both components, thereby obtaining carboxyl end-capped PLLA chips having a η_r of 8.23.

[0039] Evaluation results are shown in Table 1.

[0040] (Example 3) A 71% aqueous solution of glycolic acid was concentrated and dehydrated at 180°C under reduced pressure in a reaction vessel equipped with a stirrer to obtain a crystalline oligomer. After this oligomer was dried under reduced pressure for 5 hours at 180°C, the oligomer was thermally decomposed in a nitrogen atmosphere of 300°C to obtain crude glycolide. This crude glycolide was used as a raw material and purified by a recrystallization method from an ethyl acetate solution to obtain purified glycolide. With this purified glycolide were mixed 100 ppm of tin octylate and 100 ppm of lauryl alcohol, and the resultant mixture was subjected to ring-opening polymerization for 3 hours at 180°C in a reaction vessel equipped with a stirrer, and the resultant polymer was formed into chips by a twin-screw kneading extruder to obtain chips of polyglycolic acid (hereinafter referred to as PGA) having a melting point of 224°C. After the PGA chips were dried under reduced pressure for 12 hours at 130°C, heated and melted liquid PBO was weighed in such a manner that PGA:PBO is 99.04:0.96 (by weight) and continuously added to the PLLA chips. The resultant mixture was fed to a twin-screw kneading extruder having a cylinder temperature of 270°C to react both components, thereby obtaining carboxyl end-capped PGA chips having a η_r of 1.50 (as measured at a concentration of 0.5 g/100 ml and 30°C using a solution of trichlorophenol/phenol = 7/10).

[0041] Evaluation results are shown in Table 1.

[0042] (Example 4) DL-Lactide was mixed with L-lactide, and the mixture was polymerized by solid-phase polymerization under a nitrogen atmosphere of 125°C to obtain a poly(L-lactic acid) copolymer having a melting point of 155°C and a D-form copolymerization rate of 5 mol%. Carboxyl end-capped poly(L-lactic acid) copolymer (hereinafter referred to as P(L/D)LA) chips having a η_r of 7.75 were obtained in the same manner as in Example 1 except that PBO was weighed in such a manner that the copolymer:PBO is 99.24:0.76 (by weight) and fed to a twin-screw kneading extruder to react both components.

[0043] Evaluation results are shown in Table 1.

[0044] (Example 5) Carboxyl end-capped PLLA chips having a η_r of 9.02 were obtained in the same manner as in Example 1 except that PBO was weighed in such a manner that the PLLA:PBO is 99.40:0.60 (by weight).

[0045] Evaluation results are shown in Table 1.

[0046] (Example 6) Carboxyl end-capped PLLA chips having a η_r of 8.93 were obtained in the same manner as in Example 1 except that PBO was weighed in such a manner that the

PLLA:PBO is 97.98:2.02 (by weight).

[0047] Evaluation results are shown in Table 1.

[0048] (Comparative Example 1) Carboxyl end-uncapped PLLA chips having a η_r of 9.12 were obtained in the same manner as in Example 1 except that the PLLA chips were fed to the twin-screw kneading extruder having a cylinder temperature of 220°C again without adding the end-capping agent.

[0049] Evaluation results are shown in Table 1.

[0050] (Comparative Example 2) After a toluene solution of a mixture with 150 ppm of tin octylate mixed with a mixture of L-lactide:1-decanol (hereinafter referred to as DcOH) = 99.69:0.31 (by weight) was dried under pressure for 2 hours in a reaction vessel equipped with a stirrer, polymerization was conducted for 10 minutes at 192°C under a nitrogen atmosphere, and the resultant polymer was formed into chips by a twin-screw kneading extruder. The polymer chips were then subjected to solid-phase polymerization under a nitrogen atmosphere of 140°C to obtain PLLA chips having a melting point of 172°C and a weight average molecular weight of 96,000. After the PLLA chips were dried under reduced pressure for 12 hours at 100°C, the chips were fed to a twin-screw kneading extruder having a cylinder temperature of 220°C again without adding an end-

capping agent, thereby obtaining carboxyl end-capped PLLA chips having a η_r of 7.48.

[0051] Evaluation results are shown in Table 1.

[0052] (Comparative Example 3) Carboxyl end-uncapped PGA chips having a η_r of 1.41 (as measured at a concentration of 0.5 g/100 ml and 30°C using a solution of trichlorophenol/phenol = 7/10) were obtained in the same manner as in Example 3 except that the PGA chips were fed to the twin-screw kneading extruder having a cylinder temperature of 270°C again without adding the end-capping agent.

[0053] Evaluation results are shown in Table 1.

[0054]

[Table 1]

Table 1

	Polymer	End-capping agent	Amount of end-capping agent added (% by weight)	Concentration of terminal carboxyl group (eq./10 ³ kg)	Solution specific viscosity before hot water treatment	Solution specific viscosity/viscosity retention (%) after 1-hr hot water treatment	Solution specific viscosity/viscosity retention (%) after 2-hr hot water treatment
Ex. 1	PLLA	PBO	0.41	12	9.28	8.70/94.0	6.05/65.3
Ex. 2	PLLA	EPC	10.00	16	8.23	7.28/88.5	5.70/69.3
Ex. 3	PGA	PBO	0.96	5 ^{*2}	1.50 ^{*3}	0.91/60.7	– (dissolved)
Ex. 4	P (L/D) LA	PBO	0.76	4	7.75	6.67/86.1	4.63/59.7
Ex. 5	PLLA	PBO	0.60	3	9.02	8.77/97.2	6.58/72.9
Ex. 6	PLLA	PBO	2.02	1	8.93	8.75/98.0	8.11/90.3
Comp. Ex. 1	PLLA	Not added	0.00	33	9.12	3.97/43.5	0.96/10.5
Comp. Ex. 2	PLLA	DcoH	0.31 ^{*1}	18	7.48	5.36/71.7	1.23/16.4
Comp. Ex. 3	PGA	Not added	0.00	51 ^{*2}	1.41 ^{*3}	– (dissolved)	– (dissolved)

*1 The end-capping agent was added upon polymerization of the polymer.

*2 Measured by a hexafluoroisopropanol solution.

*3 Measured at a concentration of 0.5 g/100 ml and 30°C using a solution of trichlorophenol/phenol = 7/10.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-323056
(P2001-323056A)

(43)公開日 平成13年11月20日(2001.11.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 63/91	Z A B	C 0 8 G 63/91	Z A B 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 2 9
// C 0 8 L 67:04		C 0 8 L 67:04	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-144641(P2000-144641)

(22)出願日 平成12年5月17日(2000.5.17)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 松本 太成

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72)発明者 増田 豊彦

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72)発明者 前田 裕平

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂および成形品

(57)【要約】

【課題】実用的に十分な高い分子量と高い耐加水分解性および耐熱性を兼ね備えた脂肪族ポリエステル樹脂、および繊維やフィルムなどの成形品を提供する。

【解決手段】オキサゾリン化合物およびオキサジン化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂であり、脂肪族ポリエステルとしてはポリ乳酸が好ましく用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オキサゾリン化合物およびオキサジン化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上の化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項 2】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であることを特徴とする請求項 1 記載の脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項 3】 カルボキシル基末端濃度が 10 当量/脂肪族ポリエステル 10³ kg 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂に未反応状態の付加反応型のカルボキシル基末端封鎖剤を含有させたことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂または脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 6】 成形品が繊維またはフィルムである請求項 5 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂およびその成形品に関し、さらに詳細には酸末端が封鎖され耐加水分解性が向上された脂肪族ポリエステル樹脂およびその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチック廃棄物は主に焼却や埋め立てにより処理されてきたが、焼却による有害副産物の生成・排出や埋立地の減少、さらには不法投棄による環境汚染などの問題が顕在化してきている。このようなプラスチック廃棄物の処理問題について社会的に関心が高まるにつれて、酵素や微生物で分解される生分解性を有するプラスチックの研究開発が盛んに行われており、その中でも、脂肪族ポリエステルが注目されている。最近、特に積極的な研究開発が行われている生分解性の脂肪族ポリエステルとしては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバレート)、ポリカプロラクトン、あるいはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのグリコールとコハク酸、アジピン酸などのカルボン酸よりなるポリエステルなどが知られている。

【0003】 しかしながら、これらの脂肪族ポリエステルは室温や高温の水中における加水分解性が非常に高く、さらには空気中の水分によっても分解されうるといった性質を持っている。このように容易に加水分解される性質により、例えば繊維やスリットフィルムとして使用する場合では、染料の水分散溶液による高温での染色を

行くと布帛の引裂強度が急激に低下してしまうことから比較的低温での染色しか行えず濃色に染めることができない、あるいは漁網などの水産資材用として水中で使用する場合にはその使用可能期間がごく短期間に限定されてしまう、さらには経時安定性に乏しく製造後長期間経た後では劣化のため当初の性能が発揮できないという問題点があった。また、繊維やフィルム関連で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中での使用に際して、空気中の水分による加水分解が問題となる場合があった。そのため脂肪族ポリエステルは、従来から医療用途などごく限られた用途でしか使用できず、汎用途への展開においては、これらの問題の解決が必要であった。

【0004】 このような問題点を解決する手段として、特開平 7-316273 号公報には脂肪族ポリエステルの一種であるポリ乳酸のカルボキシル基末端を脂肪族アルコールとの縮合反応により末端封鎖する技術が開示されている。しかしながら、この技術は縮合反応であり、反応副産物を除去するためにポリ乳酸を重合する際に脂肪族アルコールを共存させる必要があり、そのために重合速度が遅く工業的な生産ができない、残存低分子量未反応物が多くこれらが成形時に気化するため成形品の外観が劣るあるいは成形品の耐熱性が低いなどの問題点や、さらには縮合反応により得られた末端封鎖ポリマー(チップ)を再溶融・成形する際に再びカルボキシル基末端が生成してしまい、未封鎖末端が残存するために成形品の耐加水分解性が依然として不十分であるという問題点があった。また、特開平 9-21017 号公報には、脂肪族アルコールによるカルボキシル基末端の封鎖に加えて紡糸温度を低くすることにより、ポリ乳酸繊維のカルボキシル基末端濃度を下げる技術が開示されている。しかしながら、ポリ乳酸に代表される脂肪族ポリエステルの溶融粘度は温度依存性が比較的高いため、紡糸温度を下げるためにはポリマーの分子量を十分に下げる必要があり、汎用繊維やフィルムなどとして十分な強度を有するポリ乳酸繊維を得ることができないという問題点があった。さらに、特開平 11-80522 号公報には、耐加水分解性向上を目的として生分解性プラスチックにカルボジイミド化合物を配合する技術が開示されている。しかしながら、該公報に開示されているモノカルボジイミド化合物では耐熱性が不足しこれらがプラスチック成形時に気化するため十分な効果が得られない、成形品の耐熱性が低いあるいは成形品の外観が劣るなどの問題があった。また、同じく開示されているポリカルボジイミド化合物では、成形時にゲル化が起こるために均質な成形品とすることが困難であるという問題があった。

【0005】 以上のように、従来から脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端濃度を下げることで耐加水分解性を向上させようとする試みはなされていたものの、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を

10

20

30

40

50

兼ね備えた脂肪族ポリエステルからなる繊維やフィルムなどの成形品については未だ達成されていないのが実状であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来技術ではなしえなかった実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた脂肪族ポリエステル樹脂、およびその脂肪族ポリエステル繊維やフィルム等の成形品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、オキサゾリン化合物およびオキサジン化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物（末端封鎖剤）により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂であり、この脂肪族ポリエステル樹脂は繊維およびフィルム等の成形品に好適に用いられる。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂について説明する。

【0009】本発明の脂肪族ポリエステルの例としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバリレート）、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトンあるいはエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのグリコールとコハク酸、アジピン酸などのカルボン酸よりなるポリエステルなどが挙げられる。そのなかでも、耐熱性が高く力学的特性や生分解性などの諸特性に優れることからL-乳酸および／またはD-乳酸を主成分とするポリ乳酸が好ましく用いられる。

【0010】ポリ乳酸の製造方法には、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸（ラセミ体）を原料として一旦環状2量体であるラクチドを生成せしめ、その後開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階の直接重合法が知られている。本発明においてポリ乳酸を用いる場合はいずれの製法によって得られたものであってもよいが、ラクチド法によって得られるポリマーの場合にはポリマー中に含有される環状2量体が成形時に気化して、例えば溶融紡糸時には糸斑の原因となるため、成形時あるいは溶融紡糸以前の段階でポリマー中に含有される環状2量体の含有量を0.3wt%以下とすることが望ましい。また、直接重合法の場合には環状2量体に起因する問題が実質的にないため、成型性あるいは製糸性の観点からはより好適である。本発明においてポリ乳酸を用いる場合の重量平均分子量は高いほど好ましく、通常少なくとも5万、好ましくは少なくとも8万、好ましくは10～30万、さらに好ましくは10万～20万である。平均分子量をか

範囲とする場合には、繊維やフィルムなどの成形品とした場合の強度物性を優れたものとして行うことができる。なお、一般にポリ乳酸の平均分子量を40万以上とすることは困難である。

【0011】また、本発明において好ましく用いられるポリ乳酸は、L-乳酸、D-乳酸のほかエステル形成能を有するその他の単量体成分を共重合した共重合ポリ乳酸であってもよい。共重合可能な単量体成分としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸類の他、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の分子内に複数の水酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等の分子内に複数のカルボン酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体が挙げられる。また、ポリ乳酸の溶融粘度を低減させるため、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレートのような脂肪族ポリエステルポリマーを内部可塑剤として、あるいは外部可塑剤として用いることができる。

【0012】なお、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で脂肪族ポリエステル以外の成分を含有してもよい。例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤あるいは着色顔料等として無機微粒子や有機化合物を必要に応じて添加してもよい。着色顔料としてはカーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄などの無機顔料の他、シアニン系、スチレン系、フタロシアニン系、アンスラキノン系、ペリノン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、キノクリドン系、チオインディゴ系などの有機顔料等を使用することができる。また、炭酸カルシウムやシリカなどの改質剤も使用することができる。

【0013】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂に用いる末端封鎖剤は、オキサゾリン化合物およびオキサジン化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物である。

【0014】本発明に用いることのできる末端封鎖剤のうちオキサゾリン化合物の例としては、例えば、2-メトキシ-2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オ

キサゾリン、2-デシルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェノキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-*o*-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*o*-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*m*-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-*p*-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2-*m*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*m*-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-*p*-フェニルフェニル-2-オキサゾリンなどが挙げられ、さらには、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ベンジル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*m*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*o*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*m*-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*m*-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、

2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-デカメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-9, 9'-ジフェノキシエタンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-シクロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサゾリン化合物など、例えばスチレン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体などが挙げられる。これらのオキサゾリン化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択して脂肪族ポリエステルのカルボキシル末端を封鎖すればよい。

【0015】本発明に用いることのできる末端封鎖剤のうちオキサジン化合物の例としては、例えば、2-メトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-エトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-プロポキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ブトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘプチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-オクチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ノニルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-デシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シクロペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シクロヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-アリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-メタアリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-クロチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジンなどが挙げられ、さらには、2, 2'-ビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-エチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-プロピレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ブチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-*p*-フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-*m*-フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ナフチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-*P*, *P'*-ジフェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オ

キサジン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサジン化合物などが挙げられる。これらのオキサジン化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択して脂肪族ポリエステルのカルボキシル末端を封鎖すればよい。

【0016】さらには、既に例示したオキサゾリン化合物および上述のオキサジン化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択し併用して脂肪族ポリエステルのカルボキシル末端を封鎖してもよいが、耐熱性および反応性や脂肪族ポリエステルとの親和性の点で、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)や、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)が好ましい。

【0017】また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂には、オキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物以外の付加反応型の末端封鎖剤、例えば、カルボジイミド化合物やエポキシ化合物を併用することができる。

【0018】オキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物によりカルボキシル基末端を封鎖する方法としては、脂肪族ポリエステルの熔融状態でオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物を末端封鎖剤として適量反応させることで得ることができるが、脂肪族ポリエステルの高重合度化、残存低分子量物の抑制などの観点から、ポリマーの重合反応終了後にオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物を添加・反応させることが好ましい。上述したオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物と脂肪族ポリエステルとの混合・反応としては、例えば、重縮合反応終了直後の熔融状態の脂肪族ポリエステルにオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物を添加し攪拌・反応させる方法、脂肪族ポリエステルのチップにオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物を添加・混合した後

に反応缶あるいはエクストルーダなどで混練・反応させる方法、エクストルーダで脂肪族ポリエステルに液状のオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物を連続的に添加し、混練・反応させる方法、オキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物を高濃度含有させた脂肪族ポリエステルのマスターチップと脂肪族ポリエステルのホモチップとを混合したブレンドチップをエクストルーダなどで混練・反応させる方法などにより行うことができる。

【0019】オキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物とカルボキシル基の反応は付加反応であることから、例えば、アルコールとカルボキシル基の脱水縮合反応による末端封鎖のように余分な副生成物を反応系外に排出する必要がない。そのため、例えば上述したように脂肪族ポリエステルの熔融成形時にオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物を添加・混合・反応させることにより、最適な条件でのポリマー重合と成形時のカルボキシル基末端生成の抑制による十分な末端

封鎖を両立することができ、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた、従来にない脂肪族ポリエステル樹脂や繊維およびフィルム等の成形物を得ることが可能である。

【0020】本発明の脂肪族ポリエステルでは、用途に応じて適度にカルボキシル末端基の封鎖を行えばよいが、具体的なカルボキシル基末端封鎖の程度としては脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端の濃度が10当量/10³kg以下であることが耐加水分解性の点から好ましく、6当量/10³kg以下であることがさらに好ましい。ここでカルボキシル基末端の濃度とは実施例中に記載の方法によって測定した値を指す。カルボキシル基末端はすべてが封鎖されていてもよい。

【0021】また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂に持続性のある耐加水分解性を付与する観点から、未反応のオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物や、カルボジイミド化合物やエポキシ化合物などの付加反応型の末端封鎖剤を含有させることが好ましい。そのためには、脂肪族ポリエステル樹脂の押出し成形時に、原料となる脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端を封鎖するために必要とする以上のオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物などの末端封鎖剤を添加し、混練・反応させることが工業的に有利である。未反応で含有させるオキサゾリン化合物および/またはオキサジン化合物などの付加反応型のカルボキシル基末端封鎖剤としては、脂肪族ポリエステル中における安定性や耐熱性の観点から、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)や、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)が好ましい。また、未反応の末端封鎖剤の含有量としては、成形品の耐熱性や外観、あるいは繊維やフィルムとして用いる場合に実用的な機械的強度とする観点から、成形品中の割合として5.0重量%以下含有することが好ましく、2.0重量%以下含有することがさらに好ましい。

【0022】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、熔融・溶液状態から繊維・フィルム、シート、また各種成形品に成形加工することが可能であり、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えていることで、従来以上に広い分野での利用が可能である。例

えば、繊維分野では衣料用途、釣り糸、漁網、海苔網、植生保護用不織布、土木用ネット、土嚢、育苗用ポット、農業用資材、水切り袋など、フィルムやシートでは包装用フィルム、農園芸用フィルム、ショッピングバック、ごみ袋、堆肥袋など、その他の成形品では飲料や化粧品ボトル、ディスプレイカップ、トレイ、ナイフ、フォーク、スプーンなどの容器・食器類、植木鉢、育苗床などが挙げらる。

【0023】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、上述した形態のなかでも体積比表面積が大きく実用に共されたとき十分な耐加水分解性が求められる繊維およびフィ

ルム分野において特に有効である。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂を、例えば、繊維として使用する場合は、染料の水分散溶液による高温での染色が可能となり、布帛の引裂強度を損なうことなく濃色あるは鮮明な色合いに染めることができる。また、漁網などの水産資材用として水中で使用する場合には、その使用期間中は実用的に必要な十分な強度が発揮される繊維を得ることができる。さらには経時安定性に富んでおり製造後長期間経た後でも劣化することもなく当初の性能を発揮する繊維を得ることができる。また、繊維やフィルム関連で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中での使用においても、安定した強度物性や耐久性を発揮する繊維やフィルムを得ることができる。

【0024】なお、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成る繊維としては、マルチフィラメント、モノフィラメント、ステーブルファイバー、トウ、スパンボンドなどとして用いることができる。特にマルチフィラメントとして用いる場合は、実用的な観点から強度が3.0 cN/dtex以上、さらには4.0 cN/dtex以上であることが好ましい。また、毛羽や糸切れの少ない工業的な製糸工程により糸を得るといった観点から、9.0 cN/dtex以下が好ましい。

【0025】また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成る繊維の単繊維強度は使用形態や、機械的強度、生分解速度などの要求特性に応じて選択すればよいが、通常0.5 dtex以上、11111 dtex以下である。また、マルチフィラメントとしての総繊維度では5 dtex以上、11111 dtex以下とすることが好ましい。さらに、断面形状は、丸、扁平、中空、Y型、T型、多角形など任意であるが、製糸性の観点から丸断面が好ましい。

【0026】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成るフィルムの厚さは特に制限はなく、用途に応じて要求される性能、例えば、機械的強度、生分解速度、価格などにより適宜な厚さにすればよいが、通常5 μm以上、1 mm以下であり、特に10 μm以上、200 μm以下の範囲が好んで選択される。また、実用的な観点から、縦方向と横方向の引張弾性率（ヤング率）の平均値が、1 GPa以上、さらには、2 GPa以上であることが好ましく、縦方向と横方向の引張強度の平均値が50 MPa以上、さらには100 MPa以上であることが好ましい。また、製膜時のフィルム破れを抑制し工業的に生産する観点からは、引張弾性率の平均値が10 GPa以下、引張強度の平均値が1 GPa以下であることが好ましい。

【0027】さらに、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成るフィルムは、印刷性、ラミネート適性、コーティング適性などを向上させる目的で各種の表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などが挙げられ、

いずれの方法をも用いることができ、連続処理が可能であり、既存の製膜設備への装置設置が容易な点や処理の簡便さからコロナ放電処理が最も好ましいものとして例示できる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例中の物性は次の方法で測定した値である。

【0029】カルボキシル基末端濃度（当量/10³ kg）：精秤した試料をオークレゾール（水分5%）調整液に溶解し、この溶液にジクロロメタンを適量添加の後、0.02規定のKOHメタノール溶液にて滴定することにより測定した。

【0030】溶液比粘度（以下、 η_r と示す。）：オルソクロルフェノール100 mlに対し重合体の試料3 gを溶解した溶液を25℃としてオストワルド式粘度計にて測定した。

【0031】粘度保持率（%）：熱水処理後試料の溶液比粘度の、熱水処理前の溶液比粘度に対する割合として算出した。

【0032】糸強度（cN/dtex）：（株）オリエンテック社製“テンシロン”引張試験機を用い、試料長25 cm、引張速度30 cm/分の条件で測定した。

【0033】フィルム強度（MPa）：（株）東洋精機社製“テンシロンII型機”引張試験機を用い、JIS K7127に基づき、引張り速度を100 mm/分として測定した。

【0034】強度保持率（%）：熱水処理後試料の強度の、熱水処理前の強度に対する割合として算出した。

【0035】また、耐加水分解性の加速試験として、チップ、および糸やフィルムなどのサンプル30 gと水300 mlを密閉可能な容器に入れた後、容器内の水温が130℃となるように加熱して所定の時間保持した後、冷却・水洗を行って熱水処理後の試料を作製し、これを評価した。

【0036】（実施例1）L-ラクチドに対しオクチル酸錫を150 ppm混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中192℃で10分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化後、融点176℃のポリ乳酸（以下、PLLAという。）チップを得た。さらに、このPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、PLLA：2，2'-m-フェニレンビス（2-オキサゾリン）（以下、PBOという）=99.5：0.41（重量部）となるように加熱溶解したPBOを計量して連続的にPLLAチップに添加しながらシリンドラ温度220℃の、 η_r が9.26のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0037】評価結果を表1に示す。

【0038】（実施例2）末端封鎖剤としてスチレン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体（“エ

ポクロスRPS” (株) 日本触媒製 以下、EPCという) を使用し、PLLA:EPC=90.00:10.00 (重量部) となるように加熱溶融したEPCを計量して連続的にPLLAチップに添加しながらシリンダー温度220℃の2軸混練押し機に供することで両者を反応させ、 η_r が8.23のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0039】評価結果を表1に示す。

【0040】(実施例3) グリコール酸7%水溶液を攪拌装置付きの反応容器中、減圧下において180℃で4時間濃縮、脱水し結晶性の低重合体を得た。さらにこの低重合体を180℃で5時間減圧乾燥した後、300℃の窒素雰囲気中で熱分解させて粗グリコリドを得、この粗グリコリドを原料として酢酸エチル溶液からの再結晶法により精製して精製グリコリドとした。この精製グリコリドにオクチル酸錫100ppmとラウリルアルコール100ppmを混合し、攪拌装置付きの反応容器で窒素雰囲気中180℃で3時間開環重合を行い2軸混練押し機にてチップ化して、融点224℃のポリグリコール酸 (以下、PGAという。) チップを得た。さらにこのPGAチップを130℃で12時間減圧乾燥した後、PGA:PBO=99.04:0.96 (重量部) となるように加熱溶融した液状のPBOを連続的にPGAチップに添加しながらシリンダー温度270℃の2軸混練押し機に供することで両者を反応させ、 η_r が1.50 (トリクロロフェノール/フェノール=7/10溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定) のカルボキシル末端が封鎖されたPGAチップを得た。

【0041】評価結果を表1に示す。

【0042】(実施例4) L-ラクチドにDL-ラクチドを混合して重合し、125℃の窒素雰囲気中で固相重合して、融点155℃のD体共重合率5mol%のポリL-乳酸共重合体を得、さらに、本共重合体:PBO=99.24:0.76 (重量部) となるようにPBOを計量して2軸混練押し機に供することで両者を反応させたこと以外は実施例1と同様にして、 η_r が7.75のカルボキシル末端が封鎖されたポリL-乳酸共重合体 (以下、P(L/D)LAという。) チップを得た。

【0043】評価結果を表1に示す。

【0044】(実施例5)

PLLA:PBO=99.40:0.60 (重量部) となるように計量した以外は実施例1と同様にして η_r が9.02のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0045】評価結果を表1に示す。

【0046】(実施例6)

PLLA:PBO=97.98:2.02 (重量部) となるように計量した以外は実施例1と同様にして η_r が8.93のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0047】評価結果を表1に示す。

【0048】(比較例1) PLLAチップに末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度220℃の2軸混練押し機に供したこと以外は実施例1と同様にして η_r が9.12のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを得た。

【0049】評価結果を表1に示す。

【0050】(比較例2)

L-ラクチド:1-デカノール (以下、DecOHという。) =99.69:0.31 (重量部) の混合物にオクチル酸錫を150ppmを添加した混合物のトルエン溶液を攪拌装置付きの反応容器中で2時間減圧乾燥した後、窒素雰囲気中192℃で10分間重合し、さらに2軸混練押し機にてチップ化後、140℃の窒素雰囲気中で固相重合して、融点172℃、重量平均分子量9.6万のPLLAチップを得た。さらに、このPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度220℃の2軸混練押し機に供して η_r が7.48のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。

【0051】評価結果を表1に示す。

【0052】(比較例3) PGAチップに末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度270℃の2軸混練押し機に供したこと以外は実施例3と同様にして η_r が1.41 (トリクロロフェノール/フェノール=7/10溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定) のカルボキシル末端が未封鎖のPGAチップを得た。

【0053】評価結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

表1

ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤 添加量 (wt %)	加熱・溶解 末端濃度 ($\text{eq}/10^3 \text{ kg}$)	熱水処理前 溶液比粘度	1 h 熱水処理後 溶液比粘度/粘度保持率 (%)	2 h 熱水処理後 溶液比粘度/粘度保持率 (%)
実施例1	PLLA	PBO	0.41	12	9.26	8.70/94.0
実施例2	PLLA	EPC	10.00	16	8.23	7.28/88.5
実施例3	PGA	PBO	0.96	5**	1.50**	0.91/60.7
実施例4	P(L/D)LA	PBO	0.76	4	7.75	6.67/86.1
実施例5	PLLA	PBO	0.60	3	9.02	8.77/97.2
実施例6	PLLA	PBO	2.02	1	8.93	8.75/98.0
比較例1	PLLA	なし	0.00	33	9.12	3.97/43.5
比較例2	PLLA	DecOH	0.91**	18	7.48	5.36/71.7
比較例3	PGA	なし	0.00	51**	1.41**	— (溶解)

*1 ポリマー重合時に末端封鎖剤を添加

*2 ヘキサフルオロイソプロパノール溶液にて測定

*3 トリクロロフェノール/フェノール=10/7溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定

(実施例7) 実施例5のカルボキシル末端が封鎖された PLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、環状3列配孔で0.6φの吐出孔を96個持つ口金を用い、エクストルーダー型の溶融紡糸機にて紡糸温度220℃の条件にて溶融紡糸し、口金から紡出直後長さ300mm、温度260℃の加熱筒内の雰囲気を通して後、環状チムニーを通して風速20m/分のチムニー風により冷却し油剤を付与した後、1000m/分の速度で引取ることにより未延伸糸を一旦巻き取った。この未延伸糸を1段目延伸温度80℃、2段目延伸温度140℃、総延伸倍率5.5倍にて2段延伸し、引き続いて温度145℃において熱固定、0.5%の弛緩処理を施した後320m/分にて延伸糸を引き取った。このようにして556dtex/96fil、強度5.10cN/dtex、伸度27%のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAからなる繊維を得た。

【0055】評価結果を表2に示す。

【0056】(実施例8) 比較例1のカルボキシル末端*

表2

ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤 添加量 (wt %)	加熱・溶解 末端濃度 ($\text{eq}/10^3 \text{ kg}$)	熱水処理前 未粘度 (cN/dtex)	1 h 熱水処理後 未粘度/粘度保持率 (%)
実施例7	PLLA	PBO	0.60	14	5.10
実施例8	PLLA	PBO	0.90**	2	5.33
比較例4	PLLA	なし	0.00	45	5.11

*4 ポリマー溶融紡糸時に末端封鎖剤を添加

(実施例9) 実施例5のカルボキシル末端が封鎖された PLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、210℃においてTダイが装着された押し出し機を用いて溶融、押し出しし、キャストイングロールにて急冷して厚さ0.4mmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを70℃に加熱したした後、長さ方向にロール法によって1.2倍延伸した後、80℃に加熱してテンターを用いて2倍延伸を行い、引き続き緊張下で140℃において2分間熱処理し、常温の空気を用いて冷却して、平均厚み0.2mm、縦横方向の平均引張り強度が112MPaのカルボキシル末端が封鎖されたPLLAから

*が未封鎖のPLLAチップを用い、PLLA:PBO=99.10:0.90(重量部)となるように160℃に加熱・溶融したPBOを計量して連続的にPLLAチップに添加しながらエクストルーダー型の溶融紡糸機へ供して両者を反応させながら溶融紡糸した以外は実施例7と同様にして556dtex/96fil、強度5.33cN/dtex、伸度29%のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAからなる繊維を得た。

20 【0057】評価結果を表2に示す。

【0058】(比較例4) 比較例1のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを溶融紡糸した以外は実施例7と同様にして556dtex/96fil、強度5.11cN/dtex、伸度28%のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAからなる繊維を得た。

【0059】評価結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

なる2軸延伸フィルムを得た。

【0061】評価結果を表3に示す。

【0062】(比較例5) 比較例1のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを用いた以外は実施例9と同様にして、平均厚み0.2mm、縦横方向の平均引張り強度が104MPaのカルボキシル末端が未封鎖のPLLAからなる2軸延伸フィルムを得た。

【0063】評価結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

表3

	ポリマー	未添加剤	未添加剤 添加量 (wt%)	融点 未添加剤 ($^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{kg}$)	融点 未添加剤 (MPa)	融点 未添加剤 (MPa)	融点 未添加剤 (MPa)
実施例9	PLLA	PBO	0.60	13	112	102/91.1	
比較例5	PLLA	なし	0.00	41	104	42/40.4	

【0065】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、従来技術では不可能だった実用的に十分な高い分子量と高い耐加水分解性および耐熱性を兼ね備えており、特に繊維やフィルム分野において従来以上に幅広い利用が可能である。

*【0066】さらに、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、従来のプラスチックに対して自然環境中での生分解性が高く、使用後は自然環境中で比較的容易に分解されるという利点を有する。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、産業界およびプラスチック廃棄物に係る環境問題の解決に寄与するところが非常に大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA44 AF02 AF52 AH04
BA01 BB06 BC01
4J029 AA02 AB02 AC01 AD02 AE02
AE03 EA05 JC272 KH01

